21 APR 2005



(19) 世界知的所有権機関 国際事務局



(43) 国際公開日 2004年5月6日(06.05,2004)

PCT

(10) 国際公開番号

(51) 国際特許分類7:

WO 2004/038494 A1

G02F 1/1339

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2003/013456

(22) 国際出願日:

2003年10月22日(22.10.2003)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ: 特願 2002-307395

2002年10月22日(22.10.2002)

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 積水化 学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒530-8565 大阪府 大阪市 北区西天満 2 丁目 4番4号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 上田 倫久

(UEDA, Michihisa) [JP/JP]; 〒618-8589 大阪府 三島郡 島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka

- (74) 代理人: 安富康男 (YASUTOMI, Yasuo); 〒532-0011 大 阪府 大阪市 淀川区西中島5丁目4番20号 中央ビ ル Osaka (JP).
- (81) 指定国(国内): CA, CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC. NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

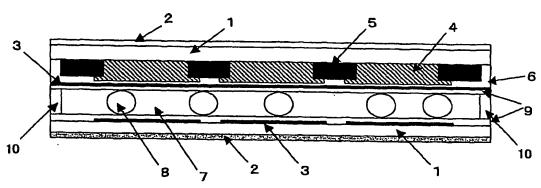
添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受 領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、 定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING LIQUID CRYSTAL DISPLAY

(54) 発明の名称:液晶表示装置の製造方法



(57) Abstract: A method for producing a liquid crystal display with high resolution and high display quality while preventing degradation of display performance such as contrast attributed to coagulation of spacer. The method includes a step of ejecting a spacer dispersion prepared by dispersing a spacer in a dispersion medium from the nozzle of an ink-jet apparatus onto a specific area of the surface of a substrate to place the spacer on the specific area on the substrate. At least 80 weight% of the dispersion medium used in the spacer dispersion has a boiling point of 200°C or less and an angle of contact with the substrate of 5° or less. In the above step, the spacer dispersion is ejected onto the specific area at ejection intervals $S(\mu m)$ satisfying relation (1) shown below. $S \ge 20 \times (V/D)^{1/2}$ (1) Where V represents the amount of spacer display (pL) ejected at a time from one nozzle and D represents the particle diameter (μ m) of the spacer contained in the spacer dispersion.

(57) 要約:

本発明の目的は、スペーサの凝集によるコントラスト等の液晶表示性能の低下を防止することができ、高解像度を有する高い表示画質の液晶表示装置を製造することが可能な液晶表示装置の製造方法を提供することである。

本発明は、インクジェット装置のノズルからスペーサを分散媒体に分散したスペーサ分散液を基板面の特定の領域に吐出し、スペーサを基板上の特定の領域に配置する工程を有する液晶表示装置の製造方法であって、前記スペーサ分散液に使用される分散媒体の少なくとも80重量%は、沸点が200℃以下、かつ、対基板接触角が5度以下であり、前記スペーサを基板上の特定の領域に配置する工程において、下記式(1)の関係を満たす吐出間隔S(μm)でスペーサ分散液を基板面の特定の領域に吐出する液晶表示装置の製造方法である。

$$S \ge 2 \ 0 \times (V/D)^{1/2} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (1)$$

式中、Vは1個のノズルから1回当たりに吐出されるスペーサ分散液の吐出量 (pL)を示し、Dはスペーサ分散液中に含まれるスペーサの粒子径 (μm)を示す。

明細書

液晶表示装置の製造方法

技術分野

5 本発明は、スペーサを基板上の特定の領域に凝集することなく配置することができ、スペーサの凝集によるコントラスト等の液晶表示性能の低下を防止することが可能なインクジェット方式による液晶表示装置の製造方法に関する。

背景技術

10 液晶表示装置は、現在、パソコン、携帯用電子機器等に広く用いられている。この液晶表示装置は、一般に図1に示したように、2枚の透明基板1の間に透明電極3、配向膜9、カラーフィルター4、ブラックマトリクス5等が形成され、2枚の透明基板1の外側に偏光板2が配置され、2枚の透明基板1の周囲にシール材10が配設され、シール材10を介して対向配置された2枚の透明基板1の 空隙に液晶7が封入されて構成されている。この液晶表示装置において2枚の透明基板1の間隔を規制し適正な液晶層の厚み(セルギャップ)を維持する目的で使用されているのがスペーサ8である。

従来の液晶表示装置は、以下の工程により作製されていた。

- 1) ガラス等の透明基板上にブラックマトリックス、カラーフィルター、透明
 電極、配向膜等が形成されたカラーフィルター基板と、透明基板上にトランジスタやダイオード素子等の画素電極が形成された電極基板とを予め作製する。また、カラーフィルター対応部の外側にはその電極を駆動するための駆動回路を形成する。
- 2: カラーフィルター基板に、スペーサを湿式又は乾式の散布機によって散布 25 した後、シール材を用いて、そのスペーサが散布されたカラーフィルター基板と 電極基板とを、電極とカラーフィルターの位置とを注意深く合わせながら貼り合 わせる。なお、シール材を塗布する際には、一部液晶の注入口となるべき部分を 開けておく。
 - 3) スペーサにより基板間が適正なギャップとなるように、貼り合わせた2枚

15

20

25

の基板に適当な圧力を印加しながら、シール材を加熱して熱硬化させる。

- 4) 真空中において、液晶を毛細管現象により注入し、その後余分に注入された液晶を加圧により追い出し、封止材で注入口を封止する。
- 5)シール材外側の駆動回路部に対応する部分に付着したスペーサや、加圧に 5 よりあふれた液晶を洗浄する。

一方、近年では基板の大型化が求められているが、従来の方法、即ち毛細管現象による液晶注入では時間が掛かりすぎていた。そこで、このような問題を改善するため、シール材を予め塗布して、そのシール材で区画された箇所に液晶を正確量滴下し、その後基板を貼り合わせる液晶滴下方式による製造方法が提案されている。

しかしながら、液晶滴下方式を用いた場合、従来の製造方法の5) に相当する 洗浄工程がないので、従来の散布方式では、シール材の外側まで散布されたスペーサを除去することができないという問題が生じていた。

また、近年、いずれか一方の基板に形成された画素の表面の一部に、微細な凹凸を有する反射層が設けられた反射半透過型の液晶表示装置が製造されている。

しかし、このような液晶表示装置では、反射層が設けられている部分と設けられていない部分とで高さの差が生じるため、従来の散布方式を用いた場合、高さが低い所に散布された粒子がセルギャップの維持に寄与することができず、セルギャップを維持するために散布数を増やさなければならないという問題点が生じていた。

このような問題を解決するために、水を主成分とした媒体にスペーサを分散したスペーサ分散液をインクジェット装置により基板に吐出するというスペーサの散布方式が、特開平11-24083号公報、特開平11-281935公報及び特開2001-188235公報に開示されている。インクジェット装置を用いた散布によれば、スペーサを任意の領域に散布できるので、上記の問題点の解決に有効であるといえる。

しかしながら、特開 2001-188235 公報には、使用できる媒体の選択方法が詳細に記載されておらず、また、特開 11-281935 公報のように、水を主成分とした表面張力の高い分散媒体を

用いた場合、粒子が凝集する等の問題が発生する。また、粒子の凝集が遮光部分 (非表示部分) に発生すれば問題はないが、近年、ブラックマトリックス等の遮 光部分の幅は狭くなってきており、位置合わせを行っても、粒子の凝集を所定の部分に収めるのはかなり困難となっていた。また、粒子の凝集が非表示部ではなく表示部で発生した場合には、透過率が低下するので、コントラスト等の液晶表示装置の表示性能が低下することがあった。

更に、特開平11-24083号公報には、沸点が低く、表面張力が低い媒体を用いた場合、スペーサの凝集が発生しにくい旨の記載があるが、散布個数を多くしようとして一定面積にスペーサ分散液を多量に吐出した場合には、やはり凝集が発生するという問題点があった。

発明の要約

5

10

15

本発明は、上記に鑑み、インクジェット装置のノズルからスペーサ分散液を基板面の特定の領域に吐出した場合に、スペーサを基板上の特定の領域に凝集することなく配置することができ、スペーサの凝集によるコントラスト等の液晶表示性能の低下を防止することが可能な液晶表示装置の製造方法を提供することを目的とする。

本発明は、インクジェット装置のノズルからスペーサを分散媒体に分散したスペーサ分散液を基板面の特定の領域に吐出し、スペーサを基板上の特定の領域に20 配置する工程を有する液晶表示装置の製造方法であって、上記分散媒体は少なくとも80重量%が、沸点が200℃以下、かつ、対基板接触角が5度以下であり、上記スペーサを基板上の特定の領域に配置する工程において、下記式(1)の関係を満たす吐出間隔S(μm)でスペーサ分散液を基板面の特定の領域に吐出する液晶表示装置の製造方法である。

25
$$S \ge 2.0 \times (V/D)^{-1/2} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (1)$$

式中、Vは1個のノズルから1回当たりに吐出されるスペーサ分散液の吐出量 (pL) を示し、Dはスペーサ分散液中に含まれるスペーサの粒子径 (μm) を示す。

図面の簡単な説明

図1は、従来の液晶表示装置を示す概略図である。

図中、1は透明基板を表し、2は偏光板を表し、3は透明電極を表し、4はカラーフィルターを表し、5はブラックマトリクスを表し、6はオーバーコートを表し、7は液晶を表し、8はスペーサを表し、9は配向膜を表し、10はシール材を表す。

発明の詳細な開示

以下に本発明を詳述する。

10 本発明の液晶表示装置の製造方法では、インクジェット装置のノズルからスペーサを分散媒体に分散したスペーサ分散液を基板面の特定の領域に吐出する。 上記スペーサ分散液は、スペーサと分散媒体とからなる。

上記スペーサとしては特に限定されず、例えば、無機系のシリカ微粒子、有機 高分子系の微粒子等が挙げられる。

15 なかでも、有機高分子系の微粒子は、液晶表示装置の基板上に形成された配向 膜を傷つけない程度の硬度を有し、熱膨張や熱収縮による厚みの変化に追随しや すく、更にセル内部でのスペーサの移動が比較的少ないという長所をもつために、 特に好適に用いられる。

上記有機高分子系の微粒子としては特に限定されず、一般に強度等の理由から 20 単官能単量体と多官能単量体との混合物を重合してなるものが用いられる。この ような単官能単量体と多官能単量体との混合物(以下、重合性単量体ともいう) において、多官能単量体の割合は80重量%以下が好ましい。80重量%を超え ると、重合により得られた微粒子がスペーサとして充分な強度を有さないことが ある。

25 上記単官能単量体としては特に限定されず、例えば、スチレン、αーメチルス チレン、pーメチルスチレン、pークロロスチレン、クロロメチルスチレン等の スチレン誘導体;塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエス テル;アクリロニトリル等の不飽和ニトリル類; (メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸 2-

エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸ステアリル、エチレングリコール (メタ) アクリレート、トリフルオロエチル (メタ) アクリレート、ペンタフルオロプロピル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート等の (メタ) アクリル酸エステル誘導体等が挙げられる。これらの単官能単量体は単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

上記多官能単量体としては特に限定されず、例えば、ジビニルベンゼン、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート及びその誘導体、テトラメチロールメタントリ(メタ)アク リレート、テトラメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ジアリルフ タレート及びその異性体、トリアリルイソシアヌレート及びその誘導体、ペンタ 10 エリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールへキサ(メタ)アクリレート、エチレ ングリコールジ(メタ)アクリレート等のポリエチレングリコールジ(メタ)ア クリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等のポリプロピレン グリコールジ(メタ)アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ(メタ) 15 アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1、3-ブチ レングリコールジ(メタ)アクリレート、2,2ービス[4-(メタクリロキシ ポリエトキシ)フェニル]プロパンジ(メタ)アクリレート、2,2-水添ビス [4-(メタクリロキポリエトキシ)フェニル]プロパンジ(メタ)アクリレー ト、2,2-ビス〔4-(アクリロキシエトキシポリプロポキシ)フェニル〕プ 20 ロパンジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの多官能単量体は単独で 用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

上記重合性単量体を重合してスペーサを製造する方法としては特に限定されず 、例えば、懸濁重合、シード重合、分散重合等の重合方法が挙げられる。

25 上記懸濁重合とは、重合性単量体及び重合開始剤からなる単量体組成物を、目 的とする粒子径となるような貧溶媒中に分散し重合する方法である。

上記懸濁重合に使用する分散媒としては、通常、水に分散安定剤を加えたものが使用される。分散安定剤としては、分散媒中に可溶な高分子化合物が好ましく

15

、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース、 エチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシ ド等が挙げられる。また、ノニオン性又はイオン性界面活性剤も使用可能である

5 上記懸濁重合における重合条件は、上記重合性単量体や重合開始剤の種類により異なるが、通常、重合温度は50~80℃であることが好ましく、重合時間は3~24時間であることが好ましい。

上記懸濁重合は、粒子径分布が比較的広く、多分散の粒子が得られるため、得られた微粒子をスペーサとして利用する場合には分級操作が必要となる。従って、広範な粒子径の微粒子を製造する目的に適合する。

上記シード重合とは、ソープフリー重合や乳化重合にて合成した単分散性の種粒子に、更に重合性単量体を吸収させて重合させることにより、目的とする粒子径までに拡大する重合方法である。上記種粒子に用いられる有機単量体としては特に限定されないが、上記種粒子の組成は、シード重合時の相分離を抑えるために、シード重合時の単量体成分に近い成分を用いることが好ましい。また、粒子径を単分散性とする点等から、スチレン及びその誘導体が好適に用いられる。種粒子の粒子径分布は、シード重合後の粒子径分布にも反映されるので、できるだけ単分散であることが好ましく、Cv値として5%以下であることが好ましい。

シード重合時に吸収させる重合性単量体は、シード重合時には重合性単量体と 20 種粒子とが相分離を起こしやすいため、できるだけ種粒子組成に近い組成が好ま しい。例えば、種粒子組成がスチレン系単量体の場合は芳香族ジビニル単量体、 アクリル系単量体の場合はアクリル系マルチビニル単量体を用いることが好まし い。

また、シード重合に際しては、必要に応じて、分散安定剤を使用することがで 25 きる。分散安定剤としては、分散媒体中に可溶な高分子物質、例えば、懸濁重合 の場合と同様のものを用いることができる。

上記シード重合において、種粒子を吸収させる単量体の配合量は、種粒子1重量部に対して、重合性単量体を20~100重量部であることが好ましい。20

20

重量部未満であると、最終的に得られる架橋粒子の破壊強度が充分でないことがあり、100重量部を超えると、重合時に粒子同士の合着等により粒子径分布が広くなることがある。

上記分散重合とは、重合性単量体は溶解するが、生成したポリマーは溶解しない貧溶媒系で重合を行い、この系に高分子系分散安定剤を添加することにより、 生成ポリマーを粒子形状で析出させる方法である。一般に架橋性単量体を分散重 合により重合すると粒子の凝集が起こりやすく、安定に単分散架橋粒子を得ることは難しいが、条件を選定することにより可能となる。

上記架橋性単量体は重合性単量体全量に対して50重量%以上であることが好 10 ましい。50重量%未満であると、重合時に形成される微粒子表面が媒体中で柔 らかくなるため、微粒子同士の衝突により合着が起こり粒子径分布が広くなり、 更には凝集体となる。また、たとえ単分散性を保っても、架橋密度が少なくなる とスペーサとして充分な破壊強度が得られないことがある。

上記シード重合、分散重合は、分級操作を必要とせずに単分散粒子が得られる 15 ので、特定の粒子径の微粒子を大量に製造する目的に適合する。

上記重合性単量体の重合に際して重合開始剤を用いることができる。

上記重合開始剤としては特に限定されず、例えば、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、オルソクロロ過酸化ベンゾイル、オルソメトキシ酸化ベンゾイル、3,5,5ートリメチルヘキサノイルパーオキサイド、tーブチルパーオキシー2ーエチルヘキサノエート、ジーtーブチルパーオキサイド等の有機過酸化物;アソビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサカルボニル、アゾビス(2,4ージメチルバレロニトリル)等のアゾ系化合物等が挙げられる。

上記重合開始剤の配合量は、重合性単量体100重量部に対して0.1~10 型量等であることが好ましい。

25 上記重合時に使用する分散媒は、使用する重合性単量体によって適宜決定されるが、例えば、アセトニトリル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、酢酸エチルの他、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類;メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルプ類;アセトン、メ

15

チルエチルケトン、メチルブチルケトン、2-ブタノン等のケトン類、炭化水素 等の有機溶媒が好適である。更に、これらと互いに相溶し合う他の有機溶媒、水 等との混合溶媒として使用してもよい。

上記重合方法によって得られる微粒子を表示素子のスペーサとして使用する場 5 合は、一定の強度が必要となる。

上記微粒子の圧縮強度を示す指標として、微粒子の直径が10%変位したときの圧縮弾性率(10%K値という)を用いる場合、表示素子のスペーサの10% K値は、2000~15000MPaであることが好ましい。2000MPa未満であると、表示素子に組み立てる際のプレス圧により、スペーサが変形して適切なギャップがとれなくなることがある。また、15000MPaを超えると、表示素子に組み込んだ際に、基板上の配向膜を傷つけて表示異常を引き起こすことがある。

なお、本発明において10% K値は、特開平6-503180 号公報に記載された方法に準拠して測定される。この方法では、微小圧縮試験器(島津製作所社製「PCT-200」)を用いて、直径 50μ mのダイヤモンド製円柱の平滑端面で、得られたスペーサを圧縮硬度0.27g/秒、最大試験荷重10gで圧縮し、10%変位させたときの荷重から下式に基づいて求められる。

 $K = (29.4/\sqrt{2}) \cdot F \cdot S^{-3/2} \cdot R^{-1/2}$

F:微粒子の10%圧縮変形における荷重値 (N)

20 S:微粒子の10%圧縮変形における圧縮変位 (mm)

R:微粒子の半径 (mm)

上記方法によって得られたスペーサは、表示素子のコントラスト向上のために着色して用いてもよい。着色方法としては特に限定されず、例えば、スペーサをカーボンブラック、分散染料、酸性染料、塩基性染料、金属酸化物等により処理 する方法;スペーサの表面に有機物の膜を形成し、高温で分解又は炭化して着色する等の方法等が挙げられる。なお、スペーサの材質自体が着色している場合には、着色せずにそのまま使用してもよい。

また、上記方法によって得られたスペーサの表面に接着層を設けたり、スペー

15

20

25

サ周辺の液晶の配向を乱さないために、表面修飾を行ってもよい。上記表面修飾を施す方法としては、例えば、特開平1-247154号公報に開示されているようにスペーサ表面に樹脂を析出させて修飾する方法;特開平9-113915号公報に開示されているようにスペーサ表面の官能基と反応する化合物を作用させて修飾する方法;特開平11-223821号公報に開示されているようにスペーサ表面でグラフト重合を行って修飾する方法等が挙げられる。スペーサ表面に化学的に結合した表面層を形成する方法は、液晶表示装置のセル中で表面層の剥離や液晶への溶出を防止できることから好適である。なかでも、特開平9-113915号公報に開示されているように表面に還元性基を有するスペーサに酸化剤を反応させ、微粒子表面にラジカルを発生させることによりグラフト重合を行う方法が、表面層の密度が高く、充分な厚みで形成できるためより好ましい。

上記分散媒体は、単独の媒体からなるものであってもよく、また、複数の媒体 を混合した混合媒体であってもよいが、混合媒体である場合には、少なくとも8 0重量%が、沸点が200℃以下、かつ、対基板接触角が5度以下である。

即ち、上記分散媒体が混合媒体である場合は、沸点が200℃以下、かつ、対 基板接触角が5度以下である単独の媒体が上記分散媒体全体の少なくとも80重 量%を占めるか、又は、沸点が200℃以下、かつ、対基板接触角が5度以下で ある複数の媒体の合計が、上記分散媒体全体の少なくとも80重量%を占める。

上記分散媒体が単独の媒体からなるものである場合、その沸点が200℃を超えると、乾燥に時間がかかるため、吐出後に基板に着弾したスペーサ分散液の液滴中でスペーサが凝集したり、基板上に塗布された配向膜にダメージを与えたりする。なお、ここでいう沸点とは、大気圧下での沸点である。また、対基板接触角が5度を超えると、液滴が広がらず、基板に着弾した後の液滴中において、スペーサが移動することが可能となり、乾燥とともにスペーサ同士が接近する可能性が高くなるため、スペーサが凝集しやすくなる。なお、上記対基板接触角とは、基板に対する媒体の接触角をいい、市販の接触角測定装置によって測定することができる。

上記分散媒体中の沸点が200℃以下である媒体の割合が80重量%未満であ

20

ると、乾燥に時間がかかるため、吐出後に基板に着弾した液滴中でスペーサが凝集したり、基板上に形成された配向膜にダメージを与える。また、対基板接触角が5度以下である媒体の割合が80重量%未満であると、着弾直後の液滴の対基板接触角が大きくなり、乾燥初期において、スペーサが凝集する。更に、沸点が200℃以下、かつ、対基板接触角が5度以下である媒体の割合が80重量%未満であると、着弾直後の液滴の対基板接触角が大きくなり、乾燥初期でスペーサが凝集するとともに、乾燥に時間がかかることで、着弾した液滴中でスペーサが凝集するとともに、乾燥に時間がかかることで、着弾した液滴中でスペーサが凝集したり、基板上に形成された配向膜にダメージを与える。

上記分散媒体は、スペーサ分散液が乾燥した際に、対基板接触角が大きくならないようなものを用いることが好ましい。従って、上記分散媒体が混合媒体である場合、沸点が高い媒体ほど、対基板接触角が小さいものを選択し、配合することが好ましい。沸点の高い媒体が、対基板接触角の大きいものであると、着弾したスペーサ分散液の液滴の対基板接触角が、乾燥とともに大きくなるため、乾燥後期でスペーサが凝集するという問題が発生する。また、乾燥初期においては、濡れ広がっているが、乾燥とともにその濡れ広がったスペーサ分散液の中に小さな液滴が多数現れる現象が発生し、凝集したスペーサが一定の間隔ではなくランダムに配置されることがある。

上記分散媒体は、表面張力が $18\sim35\,\mathrm{mN/m}$ であることが好ましい。 $18\,\mathrm{mN/m}$ 未満であると、インクジェット装置のノズルから吐出する際に、吐出量の制御が困難となることがあり、 $35\,\mathrm{mN/m}$ を超えると上記対基板接触角を $5\,\mathrm{mN/m}$ を超えることが困難となる。

上記分散媒体としては、上述した条件を満たすものであれば、各種の媒体が使用可能であるが、水溶性又は親水性のものが好ましい。なお、一部のインクジェット装置のノズルヘッドは水系用途向けに作製されているので、分散媒体として 疎水性の強い媒体を使用すると、ノズルヘッドを構成する部材を侵したり、部材を接着する接着剤の一部を溶解することがあるので好ましくない。また、スペーサ分散液の分散媒体としては、配向膜中に浸透したり、配向膜を溶解するような配向膜汚染性のないものが用いられる。

上記媒体としては、特に限定されず、例えば、エタノール、n-プロパノール 、2ープロパノール(イソプロピリルアルコール);1ーブタノール、2ーブタ ノール等のC4アルコール;1-ペンタノール、2-ペンタノール、ネオペンチ ルアルコール等のC5アルコール;1-ヘキサノール等のC6アルコール;1-メトキシー2ープロパノール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリル 5 アルコール等のモノアルコール類;エチレングリコール、ジエチレングリコール 、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等のエチレングリコール の多量体;これらの多量体のモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノイ ソプロピルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル等の低級モノ アルキルエーテル類;上記多量体のジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイ 10 ソプロピルエーテル、ジプロピルエーテル等の低級ジアルキルエーテル類;上記 多量体のモノアセテート、ジアセテート等のアルキルエステル類;プロピレング リコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピ レングリコール等のプロピレングリコール多量体;これらの多量体のモノメチル エーテル、モノエチルエーテル、モノイソプロピルエーテル、モノプロピルエー 15 テル、モノブチルエーテル等の低級モノアルキルエーテル類;上記多量体のモノ アセテート、ジアセテート等のアルキルエステル類;1,3-プロパンジオール 、1,2ーブタンジオール、1,3ーブタンジオール、1,4ーブタンジオール 、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、3-ヘキセン-2,5-ジオール、 1,5-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、2-メチルー2,4-20 ペンタンジオール、2,5-ヘキサンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネ オペンチルグリコール等のジオール類;これらジオール類のエーテル誘導体及び アセテート誘導体;グリセリン、1,2,4-ブタントリオール、1,2,6-ヘキサントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、トリメチロールプロパ ン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール類;それ 25 ら多価アルコール類のエーテル誘導体及びアセテート誘導体;ジメチルスルホキ シド、チオジグリコール、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロ リドン、γーブチロラクトン、1, 3ージメチルー2ーイミダゾリン、スルフォ

ラン、ホルムアミド、N, Nージメチルホルムアミド、Nーメチルホルムアミド、アセトアミド、Nーメチルアセトアミド、 α ーテルビネオール、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビスー β ーヒドロキシエチルスルフォン、ビスー β ーヒドロキシエチルウレア、N, Nージエチルエタノールアミン、アビエチノール、ジアセトンアルコール、尿素等が挙げられる。

また、上記分散媒体として水を用いてもよい。なお、水を用いる場合、水は分 散媒体全体の20重量%以下とすることが好ましい。

上記スペーサ分散液の粘度は 0.5~15 m P a・s が好ましい。 0.5 m P a・s未満であると、吐出量をコントロールすることが困難になる等安定的に吐 10 出できなくなることがある。 15 m P a・s を超えると、インクジェット装置で吐出できないことがある。より好ましくは、 2~10 m P a・s である。なお、好ましい粘度範囲になるように、 -5~50℃の間で、インクジェット装置のインクジェットへッド温度を制御する等してスペーサ分散液の吐出時の液温を調整してもよい。

- 15 上記スペーサ分散液におけるスペーサの固形分濃度は0.05~5重量%が好ましく、より好ましくは0.1~2重量%である。0.05重量%未満であると、ノズルから吐出された液滴中のスペーサの個数が少なくなり、散布密度を高くすることができず、5重量%を超えると、インクジェット装置のノズルが閉塞しやすくなったり、着弾した液滴中に含まれるスペーサの個数が多くなり過ぎて、乾燥過程でスペーサの凝集が起こりやすくなる。
 - また、上記スペーサ分散液において、スペーサは単粒子状に分散されていることが好ましい。上記スペーサ分散液中に凝集物が存在すると、インクジェット装置の吐出精度が低下するばかりでなく、著しい場合はインクジェット装置のノズルが閉塞を起こすことがある。
- 25 上記スペーサの分散方法としては特に限定されず、スペーサ分散液に超音波を 照射する方法等が挙げられる。また、上記スペーサの分散方法を用いて、スペー サを分散させた場合には、撹拌を行ったり、分散媒体の比重をスペーサの比重に 近似したものとしたりすることにより、スペーサ分散液の分散状態を維持するこ

とが好ましい。

10

15

また、インクジェット装置のノズル内で、上記スペーサ分散液に超音波を照射することにより、吐出の際にスペーサの凝集が発生することを防止することができる。なお、上記スペーサ分散液には、更に、接着性を付与するための接着成分、スペーサの分散を改良したり表面張力や粘度等の物理特性を制御して吐出精度を改良したりスペーサの移動性を改良したりする目的で各種の界面活性剤、粘性調整剤等を添加してもよい。

次に、スペーサ分散液を基板上に吐出するインクジェット装置について説明する。上記インクジェット装置としては特に限定されず、例えば、ピエゾ素子の振動によって液体を吐出するピエゾ方式;急激な加熱による液体の膨張を利用して液体を吐出させるサーマル方式等、通常の吐出方法が使用可能である。なお、上記ピエゾ方式ではピエゾ素子の振動によりピエゾ素子に近接したインク室に液体を吸引又はインク室からノズル先端を通じて液体を吐出する。

インクジェット装置のノズル口径は、スペーサの粒子径に対して $7\sim15$ 倍の範囲とすることが好ましい。ノズル口径が粒子径の7倍未満であると、スペーサを吐出する際に、粒子径に比較してノズル口径が小さすぎるため吐出精度が低下し、著しい場合はノズルが閉塞し吐出できなくなることがある。スペーサの粒子径は、通常 $1.5\sim10~\mu$ m程度なので、ノズルの口径は $10~\mu$ m以上が好ましい。

20 上記インクジェット装置のノズルの口径が粒子径と比較して小さすぎると、スペーサを吐出する際に吐出精度が低下する理由は、以下のように説明される。

上記インクジェット装置における液滴の吐出方法としては、吐出の直前にノズル先端のメニスカス(インクと気体との界面)を引き込んでから液を押し出す引きままた。メニスカスが待機停止している位置から直接液を押し出す押し打ち 法とがある。上記引き打ち法又は押し打ち法のいずれの方法であっても吐出精度 の低下は、ノズルから液滴が直進せずに曲がって吐出されることにより起こる。 従って、インクジェット装置から直進して吐出されるか否かは、ノズル先端でのスペーサ分散液の界面(メニスカス)形状の均一性が大きく影響し、このメニス

20

25

カス形状の均一性が、相対的に大きな粒子の通過によって破壊されることにより 吐出精度の低下が起こるものと考えられる。

一般的なインクジェット装置では引き打ち法が主流であり、引き打ち法は小さな液滴を吐出できるという特徴を有する。上記スペーサ分散液の液滴の吐出においては、小さな液滴を吐出することが要求されることから、引き打ち法が有効である。上記引き打ち法では、吐出直前にメニスカスを引き込むが、ノズルロ径が粒子径の7倍未満のように小さい場合には、引き込んだメニスカス近傍にスペーサが有るとメニスカスは軸対称に引き込まれないため、引き込み後の押し出しの際に液滴は直進せず曲がってしまい、吐出精度が低下することになる。

10 また、ノズルロ径が粒子径の15倍を超えたり、 150μ mを超えると、吐出される液滴が大きくなることにより、液滴が合着してスペーサが凝集しやすくなることがある。

1個のノズルから基板上に吐出される液滴量(1個のノズルから1サイクル当たり吐出されるスペーサ分散液の量)は、10~80pLであることが好ましい。液滴量が10pL未満であると、吐出状態が不安定になり吐出されないことがあり、80pLを超えると、液滴量が多くなり、着弾時に液滴が凝集し、スペーサが凝集しやすくなることがある。

上記液滴量を制御する方法としては、ノズル口径を最適化する方法や、インクジェットヘッドを制御する電気信号を最適化する方法等が挙げられる。なかでも、インクジェットヘッドを制御する電気信号を最適化する方法はピエゾ方式のインクジェット装置では特に重要である。

上記インクジェット装置のノズルは、通常、インクジェットヘッドの移動方向に対して直交する方向に等間隔等の一定の配置方式でインクジェットヘッドに複数個(例えば、64個や128個等)配置されている。また、このようなノズルが複数列設けられている場合もある。

上記ノズルの間隔は、ピエゾ素子等の構造やノズル径等の制約を受ける。従って、ノズルの間隔と吐出間隔とが異なる場合に、吐出間隔に合わせてインクジェットヘッドを設置することは難しく、吐出間隔がノズルの間隔より小さい場合は

、通常、インクジェットヘッドのスキャン方向と直角に配置されているインクジェットヘッド (ノズル) を、基板との平行を保ちつつ、基板と平行な面内で傾けるか、又は、回転させることによりスペーサ分散液の吐出を行う。また、吐出間隔がノズルの間隔より大きい場合は、全てのノズルで吐出するのではなく一部のノズルのみで吐出したり、インクジェットヘッド (ノズル) を傾けたりすることによりスペーサ分散液の吐出を行う。

また、生産性を上げること等を目的として、インクジェット装置にインクジェットへッドを複数個取り付けることも可能であるが、インクジェットヘッドの数を増やすと制御の面で複雑となるため注意を要する。.

10 本発明の液晶表示装置の製造方法では、上記スペーサを基板上の特定の領域に 配置する工程において、下記式(1)の関係を満たす吐出間隔S(μm)でスペ ーサ分散液を基板面の特定の領域に吐出する。なお、吐出間隔の調整は、上述の 方法で行う。

$$S \ge 2.0 \times (V/D)^{-1/2} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (1)$$

15 式中、Vは1個のノズルから1回当たりに吐出されるスペーサ分散液の吐出量 (pL)を示し、Dはスペーサ分散液中に含まれるスペーサの粒子径(μ m)を示す。

なお、Sで示される吐出間隔は、基板上に着弾したスペーサの液滴のうち、隣接する液滴の中心間の距離をいう。

- 20 吐出間隔Sが上記式(1)を満たさないと、基板上で濡れ広がったスペーサ分散液の液滴同士の合着が起こり、乾燥時間が必要以上にかかるだけでなく、吐出されたスペーサ分散液が膜状に広がるため、液膜中でスペーサが自由に動き回れるようになり、乾燥までの間にスペーサが凝集する確率が高くなったり、スペーサ散布数が場所によって、ばらつきを生じることがある。
- 25 上記スペーサを配置する特定の領域としては、例えば、液晶滴下方式の液晶表示装置を製造する際にスペーサを配置する場合は、シール材の内側全体の領域、 反射半透過型の液晶表示装置を製造する際にスペーサを配置する場合は、反射部 又は透過部のいずれかの領域等が挙げられる。

15

20

上記吐出間隔Sで吐出される結果、スペーサの配置密度は、通常、1mm平方の領域に10~350個であることが好ましい。10個未満であると、適正なセルギャップを維持することができず、350個を超えると、スペーサが凝集することがある。

5 また、上記スペーサの吐出は複数回に分けて行うこともできる。この場合は、 移動方向を1回毎に交互に変えて吐出(往復吐出)してもよく、片方向に移動時 のみ吐出(片方向吐出)してもよい。

次に、基板上に着弾したスペーサ分散液を乾燥させる工程について説明する。

上記スペーサ分散液の乾燥方法としては特に限定されず、例えば、基板を加熱したり、熱風を吹き付けたりする方法が挙げられるが、乾燥過程でスペーサ同士が凝集を起こさないような条件とすることが好ましい。即ち、乾燥時間が長くなるような方法で乾燥させると、乾燥するまでにスペーサが凝集する確率が高くなるとともに、スペーサ分散液が長時間配向膜と接触すると、配向膜が汚染されて液晶表示装置の表示画質を損なうことがある。また、速く乾燥させようとして高温で乾燥させると、配向膜を汚染して液晶表示装置の表示画質を損なうことがある。

本発明の液晶表示装置の製造方法では、上記スペーサを基板上に配置する工程で作製したスペーサを配置した基板と、対向する基板とを周辺シール材を用いて加熱圧着し、更に2つの基板間の空隙に液晶を充填し、上記スペーサを配置した基板と対向する基板とをスペーサ及び液晶を介して対向させることにより、液晶表示装置を得ることができる。なお、液晶滴下方式では、予めシール材を塗布しておき、そのシール材で区画された箇所に液晶を正確量滴下し、その後基板を貼り合わせる。

上記スペーサ分散液は、液晶表示装置を構成する2枚の基板のうち、一方の基 25 板表面に吐出することが好ましい。

上記基板としては特に限定されず、例えば、ガラス、樹脂板等からなり、一般 に液晶表示装置のパネル基板として使用されるもの等が挙げられる。上記基板の 表面には、通常、液晶分子の配向を制御するための配向膜と呼ばれる樹脂薄膜が 形成される。上記配向膜としては特に限定されないが、通常、ポリアミド樹脂が 用いられ、表面をラビング処理することにより液晶分子の配向を制御する。

なお、上述のようにスペーサ分散液の表面張力を調整する以外にも、高表面エネルギーを有する配向膜を使用することにより、スペーサ分散液の対基板接触角を低下させ、スペーサを凝集することなく配置することができる。上記高表面エネルギーを有する配向膜は、表面エネルギーが25mN/m以上であることが好ましく、より好ましくは30mN/m以上である。

本発明の液晶表示装置の製造方法は、分散媒体の少なくとも80重量%が、沸点200℃以下、かつ、対基板接触角が5度以下であり、上記スペーサを基板上の特定の領域に配置する工程において、上記式(1)の関係を満たす吐出間隔S(μm)でスペーサ分散液を基板面の特定の領域に吐出するので、スペーサを凝集させることなく所望の領域に配置することができる。このため、スペーサの凝集によるコントラスト等の液晶表示性能の低下を防止することができ、高解像度を有する高い表示画質の液晶表示装置を製造することができる。

15

25

10

発明を実施するための最良の形態

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

20 (実施例1)

(スペーサ用微粒子の調製)

セパラブルフラスコにて、ジビニルベンゼン15重量部及びイソオクチルアクリート5重量部、重合開始剤として過酸化ベンブイル1.3重量部を均一に混合し、更にポリビニルアルコール(クラレ社製「GL-03」)の3%水溶液20重量部及びドデシル硫酸ナトリウム0.5重量部を投入し、よく撹拌した後、イオン交換水140重量部を添加した。得られた溶液を撹拌しながら窒素気流下、80℃で15時間反応を行いスペーサ用微粒子を得た。得られたスペーサ用微粒子を熱水及びアセトンにて洗浄後、分級操作を行い、アセトンを揮発させてスペーサ(イ)を調製した。このスペーサ(イ)の平均粒子径は4.5μm、CV値

は3.0%であった。上記と同様な方法により、平均粒子径2.5 μ m、CV値3.0%のスペーサ(ロ)、及び、平均粒子径6.0 μ m、CV値3.0%のスペーサ(ハ)を作製した。

(スペーサの表面処理)

5 得られたスペーサ(ロ)5重量部を、ジメチルスルホキシド20重量部、ドデシルメタクリレート10重量部及びポリエチレングリコールモノメチルエーテルメタクリレート10重量部の混合溶液中に投入し、ソニケーターによって分散させた後均一に撹拌を行った。更に反応系に窒素ガスを導入して45℃にて2時間撹拌を続けた。これに1Nの硝酸水溶液で調製した0.1mo1/Lの硝酸第2セリウムアンモニウム溶液10重量部を添加し5時間反応を続けた。

重合反応終了後反応液を取り出し、3μmのメンブランフィルターにて微粒子 と反応液を濾別した。この微粒子をエタノール及びアセトンにて充分洗浄した後、 真空乾燥器にて減圧乾燥を行い、表面処理されたスペーサを得た。

(スペーサ分散液の調製)

15 得られたスペーサを所定の粒子濃度となるように必要量とり、媒体として1-ヘキサノールをゆっくり添加し、ソニケーターを使用して充分撹拌することによって分散させ、スペーサ分散液Aを得た。

得られたスペーサ分散液Aを、 10μ mの目開きのステンレスメッシュで濾過して凝集物を除去し、インクジェット装置での評価に供した。

20

25

(インクジェット法によるスペーサの配置)

表面にITO透明電極を備え、カラーフィルターの画素(縦150 μ m×横7 5 μ mピッチ)間に、幅25 μ mのブラックマトリックスが形成されたカラーフィルターガラス基板上に、スピンコート法により、ポリイミド溶液(日産化学社製「サンエバー150」)を均一に塗布し、150℃で乾燥した後に230℃で1時間焼成して硬化させることにより、配向膜が形成された基板を得た。

ノズルロ径40mmのノズルヘッドを搭載したピエゾ方式のインクジェット装置によって、スペーサ分散液Aを、表2に示した吐出量、吐出間隔(配置間隔)で、60℃に加熱された基板上へ吐出した。なお、基板の加熱はステージに取り

付けたヒータにより行い、基板上に吐出されたスペーサの散布密度は200個/mm²であった。

次いで、スペーサ分散液 A が吐出された基板を、スペーサ分散液が完全に乾燥したのを目視で確認した後、更に乾燥させるため、及び、スペーサを基板に固着させるため、150℃に加熱されたホットプレート上に移して加熱し、30分間放置した。得られたスペーサを配置した基板と対向基板とをシール材を用いて周辺部を貼り合わせ、150℃で1時間加熱することによりシール材を硬化させた後、セルギャップがスペーサの粒子径となるように空セルを作製し、これに真空法で液晶を充填し、封口剤で注入口を封止して液晶表示装置を得た。

10

15

5

(評価)

(1) スペーサ配置状態

スペーサ分散液が吐出された基板を150℃で30分間加熱し、液滴が乾燥した後のスペーサの配置状態を以下の基準で評価した。また、スペーサの粒子径Dと吐出量Vとから $20 \times (V/D)^{1/2}$ を算出した。結果を表2に示した。

〇:凝集がほとんどない

 $\bigcirc \frown \triangle$: 2~3個のスペーサからなる塊がごくわずかに認められた

 $\Delta: 2 \sim 3$ 個のスペーサからなる塊がある程度認められた

×:5個以上のスペーサからなる塊が多く認められた

20 (2)液晶表示装置の表示画質

○:スペーサによる影響がほとんどない

△:凝集したスペーサに起因するコントラストの低下が僅かに起こった

×:凝集したスペーサに起因するコントラストの低下が起こった

25 (実施例2~10、比較例1~6)

表1に示したスペーサ分散液B~H、RA~RCを用い、表2に示した吐出量、 吐出間隔(配置間隔)で、スペーサを基板上に配置したこと以外は、実施例1と 同様にして、液晶表示装置の作製及び評価を行った。結果を表2に示した。

	表 1	_	_	_										
		R S	2			i 1 1	i i i			06	0.5	7	4.5	
		RB	8		# # # # # # # # # # # # # # # # # # #				40	40	0.5	7	4.5	
5		₩] } !		100			0.5	7	4.5	1
		I	82							15	0.5	4	4.5	
		Ü			85					15	0.5	7	4.5	
10		Щ					100			1	0.5	<	9	
		ш				100		1		 	0.5	+	4.5	
		۵		100							0.5	+	4.5	
15		O	20		1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1		70			10	0.5	7	4.5	
		В				1	100				0.5	4	4.5	
		٨			 	 	100				0.5	а	2.5	
20		θ	0	0	0	0	0	3	51	77				
		ф	82	100	118	114	157	214	198	100			(m)	
25		スペーサ分散液	イソプロピルアルコール	2-7.41-11	1-747-1	ネオペシチルアルコール	1-ヘキザノール	1-ノナノール	エチレングリコール	¥	スペーサの固形分濃度(wt%)	種類	粒子径 D(μm)	
	於							3-40	スペーサ	·	1			
		K	溶媒配合量(重量%))	ススメ			•	

bp:溶剤沸点(°C)、θ:対基板接触角(deg)

20

25

表 2

		スペーサ	粒子径	吐出量	20		間隔	スペーサ	
		分散液	D (μm)	V (pL)	$\times (V/D)^{1/2}$ (μ m)	縦 (µm)	横 (μm)	配置 状態	表示 画質
	実施例1	Α	2. 5	25	63	100	100	0	0
5	実施例2	B	4. 5	25	47	100	100	0	0
	実施例3	В	4. 5	50	67	100	100	0	0
	実施例4	В	4. 5	75	82	100	100	0	0
	実施例5	C	4. 5	25	47	100	100	0	0
	実施例6	D	4. 5	25	47	100	100	0	0
	実施例7	E	4. 5	25	47	100	100	0	0
	実施例8	F	6. 0	40	52	100	100	0	0
10	実施例9	G	4. 5	25	47	100	100	0	0
	実施例10	Н	4. 5	25	47	100	100	Ο~Δ	0
	比較例1	В	4. 5	50	67	50	50	×	×
	比較例2	В	4. 5	50	67	50	50	×	×
	比較例3	F	6. 0	40	52	50	50	Δ	Δ
	比較例4	RA	4. 5	25	47	100	100	Δ	Δ
	比較例5	RB	4. 5	25	47	100	100	×	×
15	比較例6	RC	4. 5	25	47	100	100	×	×

表2より、実施例 $1\sim10$ で得られた液晶表示装置では、スペーサがほとんど 凝集を起こすことなく配置され、表示画質も優れていたが、比較例 $1\sim6$ で得ら れた液晶表示装置では、スペーサの凝集が発生したり、沸点が高い媒体の使用に より配向膜汚染が発生する等、表示画質が劣っていた。なお、比較例4で得られ た液晶表示装置では、配向膜の汚染に起因する画質の低下も観測された。

産業上の利用可能性

20

本発明の液晶表示装置の製造方法によれば、スペーサの凝集によるコントラス 25 ト等の液晶表示性能の低下を防止することができ、高解像度を有する高い表示画 質の液晶表示装置を製造することができる。

22

請求の範囲

1. インクジェット装置のノズルからスペーサを分散媒体に分散したスペーサ 分散液を基板面の特定の領域に吐出し、スペーサを基板上の特定の領域に配置する工程を有する液晶表示装置の製造方法であって、

前記分散媒体は少なくとも80重量%が、沸点が200℃以下、かつ、対基板接触角が5度以下であり、

前記スペーサを基板上の特定の領域に配置する工程において、下記式 (1) の関係を満たす吐出間隔 S (μ m) でスペーサ分散液を基板面の特定の領域に吐出すること

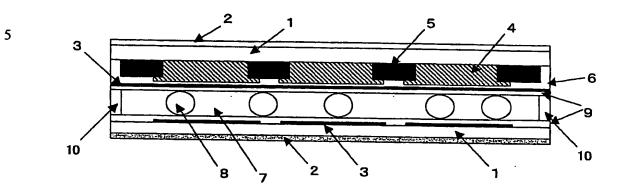
を特徴とする液晶表示装置の製造方法。

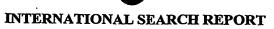
$$S \ge 2 \ 0 \times (V/D)^{1/2} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (1)$$

式中、Vは1個のノズルから1回当たりに吐出されるスペーサ分散液の吐出量(pL)を示し、Dはスペーサ分散液中に含まれるスペーサの粒子径(μm)を示 t す。

1/1

図1







International application No. PCT/JP03/13456

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ G02F1/1339						
inc.cr Guzri/1339						
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC						
	OS SEARCHED					
Int.	locumentation searched (classification system followers). Cl ⁷ G02F1/1339					
Koka	tion searched other than minimum documentation to the uyo Shinan Koho 1922-1996 i Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 data base consulted during the international search (na	Toroku Jitsuyo Shinan Koh Jitsuyo Shinan Toroku Koh	o 1994-2004 o 1996-2004			
	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category*						
A	Citation of document, with indication, where		Relevant to claim No.			
	JP 11-281985 A (Asahi Glass 15 October, 1999 (15.10.99), (Family: none)	Co., Ltd.),				
A	JP 2000-347191 A (Nippon Sh 15 December, 2000 (15.12.00) (Family: none)	1				
Furthe	r documents are listed in the continuation of Box C.		·			
** Special documer consider earlier d date documer cited to special r documer means documer documer documer means documer documer means documer documer documer means documer	categories of cited documents: nt defining the general state of the art which is not ed to be of particular relevance ocument but published on or after the international filing int which may throw doubts on priority claim(s) or which is establish the publication date of another citation or other eason (as specified) int referring to an oral disclosure, use, exhibition or other int published prior to the international filing date but later priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art document member of the same patent family				
Date of the ac	tual completion of the international search	Date of mailing of the international search report				
16 F∈	ebruary, 2004 (16.02.04)	02 March, 2004 (02.0	03.04)			
	iling address of the ISA/ lese Patent Office	Authorized officer				
Facsimile No.		Telephone No.				
orm PCT/I	SA/210 (second sheet) (July 1998)	-				

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP03/13456

_ 					
A. 発明の原	属する分野の分類(国際特許分類(IPC))				
Int. C	1' GO2F1/1339				
B. 調査を行			·		
	b小限資料(国際特許分類(IPC))				
Int. C	1' G02F1/1339				
最小限資料以外	トの資料で調査を行った分野に含まれるもの				
日本国実用新	案公報 1922-1996年	•			
日本国公開実	用新案公報 1971-2004年				
日本国登録実	用新案公報 1994-2004年				
口	案登録公報 1996-2004年				
国際調査で使用	用した電子データベース(データベースの名称 、	、調査に使用した用語)			
C. 関連する	ると認められる文献				
引用文献の			関連する		
カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連する	ときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号		
A j	JP 11-281985 A (旭)	硝子株式会社)1999.1	1		
	0.15 (ファミリーなし)		_		
Α	JP 2000-347191 A	(株式会社日本触媒) 200	. 1		
	0. 12. 15 (ファミリーなし)	7,2 4,7	_		
İ					
į					
ļ					
	·				
j					
□ C欄の続き	にも文献が列挙されている。	□ パテントファミリーに関する別	紙を参照。		
* 引用文献の)カテゴリー	の日の後に公表された文献			
	のある文献ではなく、一般的技術水準を示す	「丁」国際出願日又は優先日後に公表さ	sれた 文献であって		
もの		出願と矛盾するものではなく、乳			
13」国際出源	目前の出願または特許であるが、国際出願日	の理解のために引用するもの	•		
	表されたもの 三張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行	「X」特に関連のある文献であって、当	á該文献のみで発明		
日若:八	は他の特別な理由を確立するために引用する	の新規性又は進歩性がないと考え 「Y」特に関連のある文献であって、当			
新文文	(神を付す)	上の文献との、当業者にとって自	明である組合せに		
「〇」口頭によ	る開示、使用、展示等に言及する文献	よって進歩性がないと考えられる	もの		
「P」国際出願	日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 国際調査報告の発送日 02 2 200 6					
四の胴風を元」	16. 02. 2004	国際調査報告の発送日 02.3.2	004		
	名称及びあて先	特許庁審査官(権限のある職員)	2X 9225		
	特許庁(ISA/JP)	摩岡 善行			
	現代の日本の日本の日本の日本の日本の日本の日本の日本の日本の日本の日本の日本の日本の	STATE OF STATE			
果 外 都	千代田区霞が関三丁目 4番 3 号	電話番号 03-3581-1101	内線 3255		